



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Übersetzung der
europäischen Patentschrift**

⑨⑦ **EP 0 784 076 B 1**

⑩ **DE 696 12 180 T 2**

⑤① Int. Cl.⁷:
C 08 L 25/00

C 08 L 101/00
C 08 K 5/03
C 08 K 3/22
C 08 K 3/24
C 08 L 51/04
C 08 L 53/00

DE 696 12 180 T 2

- ⑳ Deutsches Aktenzeichen: 696 12 180.8
- ㉑ PCT-Aktenzeichen: PCT/JP96/01987
- ㉒ Europäisches Aktenzeichen: 96 924 130.6
- ㉓ PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 97/04027
- ㉔ PCT-Anmeldetag: 17. 7. 1996
- ㉕ Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: 6. 2. 1997
- ㉖ Erstveröffentlichung durch das EPA: 16. 7. 1997
- ㉗ Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: 21. 3. 2001
- ㉘ Veröffentlichungstag im Patentblatt: 19. 7. 2001

- ㉙ Unionspriorität:
18376795 20. 07. 1995 JP
- ㉚ Patentinhaber:
Idemitsu Petrochemical Co., Ltd., Tokio/Tokyo, JP
- ㉛ Vertreter:
Gille Hrabal Struck Neidlein Prop Roos, 40593
Düsseldorf
- ㉜ Benannte Vertragsstaaten:
BE, CH, DE, ES, FR, GB, IT, LI, NL, SE

㉝ Erfinder:
MASUYAMA, Akitoshi, Chiba-ken 299-011, JP;
IWASHITA, Tohru, Ichihara-shi, Chiba-ken 299-01,
JP; YAMAO, Shinobu, Chiba-ken 299-01, JP;
MIHARA, Masami, Chiba-ken 299-01, JP

⑤④ **FLAMMHEMMENDE POLYSTYROLHARZ-ZUSAMMENSETZUNG UND FORMSTÜCKE AUS
POLYSTYROLHARZ**

DE 696 12 180 T 2

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

GEBIET DER ERFINDUNG

Die vorliegende Erfindung betrifft eine flammhemmende Polystyrol-Harzzusammensetzung, umfassend ein Styrolpolymer mit syndiotaktischer Konfiguration als Hauptbestandteil und einen unter Verwendung der Harzzusammensetzung hergestellten geformten Gegenstand. Insbesondere bezieht sich die vorliegende Erfindung auf eine flammhemmende Polystyrol-Harzzusammensetzung sowohl mit ausgezeichneter Wärmestabilität, Wasserbeständigkeit, mechanischer Festigkeit und elektrischer Isoliereigenschaft, als auch mit ausgezeichneter Wärmestabilität während des Formungsvorgangs. Vorteilhafterweise wird sie als Material für Bauteile auf elektrischem und elektronischem Gebiet verwendet, sowie für Verbindungsglieder für elektrische Teile auf dem Gebiet der Fahrzeugtechnik, wie Verbindungsstücke und andere nützliche Teile. Das geformte Produkt wird unter Verwendung der Harzzusammensetzung hergestellt.

STAND DER TECHNIK BEI DER ERFINDUNG

Bis jetzt sind Styrolpolymere mit syndiotaktischer Konfiguration (nachfolgend gelegentlich als SPS bezeichnet) wegen ausgezeichneter mechanischer Eigenschaften, Wärmebeständigkeit und Verarbeitbarkeit beim Formen, als Material für elektrische und elektronische Bauteile, Teile für die Kraftfahrzeugtechnik und für Werkzeugmaschinen verwendet worden. Insbesondere auf den Gebieten der Elektrotechnik und der Elektronik neigt man dazu, den für diese Materialien erforderlichen Grad der Flammhemmung zu erhöhen.

Was die Flammfestigkeit von SPS betrifft, so ist eine UL-94 genügende Flammfestigkeit von Underwriters Laboratory Inc., USA untersucht worden bei kombinierter Verwendung mit einem Halogen enthaltenden Flammhemmer, wie einem bromierten Polystyrol, oder einem Phosphor enthaltenden Flammhemmer und einem

Hilfsflammschutzmittel, wie Antimonoxide, beschrieben in den Spezifikationen der offengelegten japanischen Patentanmeldung Nr. Heisei 2(1990)-92947, der offengelegten japanischen Patentanmeldung Nr. Heisei 2(1990)-92948 und der offengelegten japanischen Patentanmeldung Nr. Heisei 5(1993)-247292. Die Flammschutzmittelung bei Zusatz eines Flammschutzmittels oder eines Hilfsflammschutzmittels hat das Problem, dass die SPS eigene mechanische Festigkeit abnimmt, obwohl die Flammschutzmittelung des SPS verbessert ist.

Die Temperatur der Wärmeverformung von SPS ist wegen der SPS eigenen Charakteristik höher als die herkömmlicher thermoplastischer Harze. Die Temperatur des Harzes während der Verformung erreicht etwa 300 °C. Abhängig von den Verformungsbedingungen kann in einer erhitzten Vorrichtung eine noch höhere Temperatur oder eine längere Verweildauer erforderlich werden. Daher bedingen die obige SPS Harzzusammensetzungen enthaltenden Flammschutzmittel Schwierigkeiten, wie die Abnahme der mechanischen Festigkeit, Farbänderungen bei den geformten Gegenständen, Bildung von Schäumen in den geformten Gegenständen durch Gase, die durch Zersetzung erzeugt werden, sowie Verschlechterung des Aussehens in Folge von Verbrennung durch Gas.

Die obige SPS Harzzusammensetzungen enthaltenden Flammschutzmittel bedingen weiterhin andere Schwierigkeiten, wie die Verunreinigung der Pressformen durch Korrosion von Metallen durch Zersetzungsprodukte und an den Formen anhaftende Materialien, Auftreten unvollständiger Trennung und Verunreinigung geformter Gegenstände mit Fremdstoffen.

Unter den vorstehend beschriebenen Umständen haben die gegenwärtigen Erfinder umfangreiche Untersuchungen durchgeführt, um obige Probleme zu lösen und um eine flammschutzmittelnde Polystyrol-Zusammensetzung mit verbesserter flammschutzmittelnder Eigenschaft zu erhalten, bei der die ausgezeichneten eigenen Charakteristika des SPS erhalten bleiben, eine unterdrückte Gasentwicklung und eine Verminderung der bei der Wärmever-

18.02.01

zum Bestandteil (C) im Bereich von 1 bis 10 liegt. Die vorliegende Erfindung stellt ebenfalls eine flammhemmende Polystyrol-Harzzusammensetzung zur Verfügung umfassend (D) 1 bis 500 Gewichtsteile eines anorganischen Füllstoffes bezogen auf 100 Gewichtsteile des Harzes von Bestandteil (A) zusätzlich zu den vorstehend beschriebenen Bestandteilen (A), (B) und (C).

Die vorliegende Erfindung stellt auch einen geformten Gegenstand aus einer Polystyrol-Harzzusammensetzung zur Verfügung, der durch Verwendung irgendeiner der flammhemmenden Polystyrol-Harzzusammensetzungen wie sie oben als formbares Material beschrieben sind, hergestellt ist.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

Die flammhemmende Polystyrol-Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung wird nachfolgend mehr in Einzelheiten beschrieben.

Das in der flammhemmenden Polystyrol-Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung verwendete Harz von Bestandteil (A) umfasst (a-1) ein Styrolpolymer mit syndiotaktischer Konfiguration als dessen essentiellen Bestandteil, und mindestens ein von (a-2) Polymer mit Kompatibilität oder Affinität zum Bestandteil (a-1) mit einer polaren Gruppe und (a-3) ein thermoplastisches Harz und/oder ein kautschukähnliches Elastomer, das von den Bestandteilen (a-2) und (a-3) verschieden ist, als bevorzugten Bestandteil. Daher kann der Bestandteil (A) einen der Bestandteile (a-2) und (a-3) oder beide Bestandteile (a-2) und (a-3) umfassen.

Die syndiotaktische Konfiguration des SPS des Bestandteils (a-1) bedeutet, dass die stereochemische Struktur eine hoch syndiotaktische Konfiguration hat. Mit anderen Worten, Phenylgruppen und substituierte Phenylgruppen der Seitengruppen stehen mit Bezug auf die von den Kohlenstoff-Kohlenstoffbindungen gebildete Hauptkette abwechselnd in gegenüber-

liegenden Stellungen. Die Taktizität in der stereochemischen Struktur wird durch Messung der kernmagnetischen Resonanz unter Verwendung eines Kohlenstoffisotops (^{13}C -NMR) quantifiziert. Die mittels der ^{13}C -NMR-Methode gemessene Taktizität kann den Gehalt einer Sequenz, in welcher eine bestimmte Anzahl der konstituierenden Einheiten aufeinanderfolgend gebunden sind, zeigen, wie als Diade, in welcher zwei konstituierende Einheiten aufeinanderfolgend gebunden sind, als Triade, in welcher drei konstituierende Einheiten aufeinanderfolgend gebunden sind und als Pentade, in welcher fünf konstituierende Einheiten aufeinanderfolgend gebunden sind. Bei der vorliegenden Erfindung bedeutet „das Styrol(co)polymer mit einer hoch syndiotaktischen Konfiguration“ Polystyrol, ein Poly(alkylstyrol), ein Poly(halogeniertes Styrol), ein Poly(halogeniertes Alkylstyrol), ein Poly(alkoxystyrol), einen Poly(vinylbenzoesäureester), ein Hydrierungsprodukt dieser Polymeren, eine Mischung dieser Polymeren oder ein Copolymer, welches konstituierende Einheiten dieser Polymeren als Hauptbestandteile enthält, die im allgemeinen eine Syndiotaktizität von 75 % oder mehr, vorzugsweise 85 % oder mehr, ausgedrückt als Gehalt der racemischen Diade, oder 30 % oder mehr, vorzugsweise 50 % oder mehr, ausgedrückt als Gehalt der racemischen Pentade, aufweist.

Beispiele für Poly(alkylstyrol) schließen Poly(methylstyrol), Poly(ethylstyrol), Poly(isopropylstyrol), Poly(tertiär-butylstyrol), Poly(phenylstyrol) und Poly(vinylstyrol) ein. Beispiele für das Poly(halogenierte Styrol) schließen Poly(chlorstyrol), Poly(bromstyrol) und Poly(fluorstyrol) ein. Beispiele für das Poly(halogenierte Alkylstyrol) schließen Poly(chlormethylstyrol) ein. Beispiele für das Poly(alkoxystyrol) schließen Poly(methoxystyrol) und Poly(ethoxystyrol) ein.

Bevorzugte Beispiele von Styrolpolymeren unter oben beschriebenem SPS sind Polystyrol, Poly(p-methylstyrol), Poly(m-methylstyrol), Poly(p-tertiär-butylstyrol), Poly(p-chlor-

16.02.01

styrol), Poly(m-chlorstyrol), Poly(p-fluorstyrol), hydriertes Polystyrol und Copolymere, die konstituierende Einheiten dieser Polymeren enthalten.

Die oben beschriebenen Styrolpolymeren können einzeln oder als eine Kombination von zwei oder mehr Typen verwendet werden.

Das Molekulargewicht des SPS ist nicht besonders begrenzt. Ein Styrolpolymer mit einem massegemittelten Molekulargewicht von vorzugsweise 10000 oder mehr, mehr bevorzugt von 50000 oder mehr, kann verwendet werden. Ein Styrolpolymer mit einem massegemittelten Molekulargewicht von weniger als 10000 wird nicht bevorzugt, weil die thermischen Eigenschaften und physikalischen Eigenschaften wie die mechanische Festigkeit der Zusammensetzung oder der Formstücke manchmal abnehmen.

Die Molekulargewichtsverteilung ist nicht besonders begrenzt; es können Styrolpolymere mit unterschiedlicher Molekulargewichtsverteilung verwendet werden.

Das vorstehend beschriebene SPS kann durch Polymerisieren eines Styrolmonomeren (einem Monomer entsprechend der wiederkehrenden Einheit im vorstehend beschriebenen SPS) in einem inerten Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel oder in Abwesenheit eines Lösungsmittels unter Verwendung einer Kombination einer Titanverbindung und eines Kondensationsproduktes aus Wasser und Trialkylaluminium als Katalysator (offengelegte japanische Patentanmeldung Nr. Showa 62(1987)-187708 hergestellt werden. Das oben beschriebene Poly(halogenierte Alkylpolystyrol) kann in Übereinstimmung mit der in der offengelegten japanischen Patentanmeldung Nr. Heisei 1(1989)-46912 beschriebenen Methode erhalten werden. Das vorstehend beschriebene hydrierte Polymer kann erhalten werden in Übereinstimmung mit dem in der offengelegten japanischen Patentanmeldung Nr. Heisei 1(1989)-178505 beschriebenen Verfahren.

Der im Bestandteil (A) der Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung enthaltene Bestandteil (a-2) ist ein Polymer, welches Kompatibilität oder Affinität zum Bestandteil

16.03.01

(a-1) und eine polare Gruppe aufweist. Dies bedeutet, dass das Polymer eine Aufeinanderfolge von Einheiten hat, die Kompatibilität oder Affinität zum Bestandteil (a-1) in der Polymerkette zeigen. Zum Beispiel weist das Polymer syndiotaktisches Polystyrol, ataktisches Polystyrol, isotaktisches Polystyrol, ein Styrolpolymer, Polyphenylenether oder Polyvinylmethylester als Hauptkette, Blockketten oder Pfropfketten auf.

Die polare Gruppe im Polymer des Bestandteils (a-2) ist nicht besonders eingeschränkt, solange die polare Gruppe die Adhäsion zu den vorstehend beschriebenen anorganischen Füllstoffen erhöhen kann. Spezielle Beispiele für polare Gruppen schließen ein: Säureanhydridgruppen, Carbonsäuregruppen, Carbonsäureestergruppen, Carbonsäurehalogenidgruppen, Carbonsäureamidgruppen, Carbonsäuresalzgruppen, Sulfonsäuregruppen, Sulfonsäureestergruppen, Sulfonsäurechloridgruppen, Sulfonsäureamidgruppen, Sulfonsäuresalzgruppen, Epoxygruppen, Aminogruppe, Imidgruppe und Oxazolingruppe.

Spezifische Beispiele für Bestandteil (a-2) schließen ein: modifizierte Styrolpolymere wie Styrol-Maleinsäureanhydrid Copolymer (SMA), Styrol-Glycidylmethacrylat Copolymer, mit Carbonsäuren an den Enden modifizierte Polystyrole, mit Epoxigruppe an den Enden modifizierte Polystyrole, mit Oxazolingruppe an den Enden modifizierte Polystyrole, mit Aminogruppe an den Enden modifizierte Polystyrole, sulfonierte Polystyrole, Styrolionomere, Styrol-Methylmethacrylat Pfropfpolymere, (Styrol-Glycidylmethacrylat)-Methylmethacrylat Pfropfcopolymere, Acrylat-Styrol Pfropfpolymere mit Säuren modifiziert, (Styrol-Glycidylmethacrylat)-Styrol Pfropfpolymere, Polybutylen Terephthalat-Polystyrol Pfropfpolymere, SPS modifiziert mit Maleinsäureanhydrid, SPS modifiziert mit Fumarsäure, SPS modifiziert mit Glycidylmethacrylat und SPS modifiziert mit Aminen; und modifizierte Polyphenylenether-Polymere wie (Styrol-Maleinsäureanhydrid)-Polyphenylenether Pfropfpolymere, Polyphenylenether modifiziert mit Maleinsäureanhydrid, Polyphenylenether modifiziert mit Fumarsäure, Polyphenylenether

15.02.01

modifiziert mit Glycidylmethacrylat und Polyphenylenether modifiziert mit Aminen. Von diesen Polymeren werden modifizierte Polyphenylenether und modifizierte SPS besonders bevorzugt.

Oben beschriebene Polymere können einzeln oder in Kombination von zwei oder mehr Typen verwendet werden.

Der modifizierte Polyphenylenether als einer von Bestandteil (a-2) ist ein durch Modifizierung eines der nachfolgend gezeigten Polyphenylenether mit einem Modifizierungsmittel erhaltenes Polymer. Das Modifizierungsverfahren ist nicht eingeschränkt, solange das Ziel der Erfindung erreicht werden kann.

Die Polyphenylenether sind bekannte Verbindungen, auf sie wird Bezug genommen zum Beispiel in den Beschreibungen der U.S. Patente 3,306,874, 3,306,875, 3,257,357 und 3,257,358. Die Polyphenylenether werden im allgemeinen durch eine oxidative Kupplungsreaktion hergestellt, die in Gegenwart eines Kupfer-Amin-Komplexes oder eines oder mehrerer Typen von di- oder trisubstituierten Phenolen ein Homopolymer oder ein Copolymer bildet. Als Kupfer-Amin-Komplex kann ein von einem primären, sekundären oder tertiären Amin abgeleiteter Kupfer-Amin-Komplex verwendet werden.

Spezifische Beispiele für die Polyphenylenether schließen ein: Poly(2,3-dimethyl-6-ethyl-1,4-phenylenether), Poly(2-methyl-6-chlormethyl-1,4-phenylenether), Poly(2-methyl-6-hydroxiethyl-1,4-phenylenether), Poly(2-methyl-6-n-butyl-1,4-phenylenether), Poly(2-ethyl-6-isopropyl-1,4-phenylenether), Poly(2-ethyl-6-n-propyl-1,4-phenylenether), Poly(2,3,6-trimethyl-1,4-phenylenether), Poly[2-(4'-methylphenyl)-1,4-phenylenether], Poly(2-brom-6-phenyl-1,4-phenylenether), Poly(2-methyl-6-phenyl-1,4-phenylenether), Poly(2-phenyl-1,4-phenylenether), Poly(2-chlor-1,4-phenylenether), Poly(2-methyl-1,4-phenylenether), Poly(2-chlor-6-ethyl-1,4-phenylenether), Poly(2-chlor-6-brom-1,4-phenylenether), Poly(2,6-di-n-propyl-1,4-phenylenether), Poly(2-methyl-6-isopropyl-1,4-phenylenether),

15.02.01

Poly(2-chlor-6-methyl-1,4-phenylenether), Poly(2-methyl-6-ethyl-1,4-phenylenether), Poly(2,6-dibrom-1,4-phenylenether), Poly(2,6-dichlor-1,4-phenylenether), Poly(2,6-diethyl-1,4-phenylenether) und Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylenether).

Beispiele für Polyphenylenether schließen Copolymere, die von zwei oder mehr Typen der zur Herstellung obiger Homopolymeren verwendeten Phenolverbindungen abgeleitet sind, ebenfalls ein. Weitere Beispiele für Polyphenylenether schließen Pfropfcopolymere und Blockcopolymere vinylaromatischer Verbindungen wie Polystyrol und die vorstehend beschriebenen Polyphenylenether ein.

Von den verschiedenen Typen der vorstehend beschriebenen Polyphenylenether wird der Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylenether) besonders bevorzugt verwendet.

Als Modifizierungsmittel zum Modifizieren der Polyphenylenether können Verbindungen mit einer ethylenischen Doppelbindung und einer polaren Gruppe in demselben Molekül verwendet werden. Spezifische Beispiele von Modifizierungsmitteln schließen ein: Derivate der Maleinsäure, wie Maleinsäureanhydrid, Maleinsäure, Ester der Maleinsäure, Maleinimide, N-substituierte Maleinimide und Salze der Maleinsäure; Derivate der Fumarsäure, wie Fumarsäure, Ester der Fumarsäure und Salze der Fumarsäure; Derivate der Itakonsäure, wie Itakonsäureanhydrid, Itakonsäure, Ester der Itakonsäure und Salze der Itakonsäure; Derivate der Acrylsäure, wie Acrylsäure, Ester der Acrylsäure, Amide der Acrylsäure und Salze der Acrylsäure; und Derivate der Methacrylsäure, wie Methacrylsäure, Ester der Methacrylsäure, Amide der Methacrylsäure, Salze der Methacrylsäure und Glycidylmethacrylat. Von diesen Modifizierungsmitteln werden Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure und Glycidylmethacrylat bevorzugt verwendet. Die vorstehend beschriebenen Modifizierungsmittel können einzeln oder als Kombination von zwei oder mehr Typen verwendet werden.

Der modifizierte Polyphenylenether von Bestandteil (a-2) kann zum Beispiel durch Reaktion eines vorstehend beschriebenen Polyphenylenethers mit einem der vorstehend beschriebenen Modifizierungsmittel in Gegenwart eines Lösungsmittels oder anderer Harze erhalten werden. Das Modifizierungsverfahren ist nicht besonders eingeschränkt; verwendet werden kann ein herkömmliches Verfahren wie ein Verfahren, bei dem die Reaktion durch Schmelzkneten unter Verwendung eines Mischwalzwerkes, eines Banbury-Mischers oder eines Extruders in einem Temperaturbereich von 150 bis 350 °C durchgeführt wird und ein Verfahren, bei dem die Reaktion durch Erhitzen in einem Lösungsmittel, wie Benzol, Toluol oder Xylol durchgeführt wird. Zur Förderung der Reaktion ist ein Radikalgenerator wie Benzoylperoxid, di-t-Butylperoxid, Dicumylperoxid, t-Butylperoxibenzoat, Azobisisobutyronitril, Azobisisovaleronitril und 2,3-Diphenyl-2,3-dimethylbutan anwesend.

Von diesen Polyphenylenethern werden mit Maleinsäureanhydrid modifizierte Polyphenylenether, mit Fumarsäure modifizierte Polyphenylenether und mit Glycidylmethacrylat modifizierte Polyphenylenether besonders bevorzugt verwendet.

In der Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung kann als Bestandteil (a-2) ein modifiziertes SPS mit einer polaren Gruppe ebenfalls verwendet werden. Dieses modifizierte SPS kann zum Beispiel durch Modifizieren des vorstehend als Bestandteil (a-1) beschriebenen SPS mit einem Modifizierungsmittel erhalten werden. Das Verfahren zur Gewinnung von modifiziertem SPS ist jedoch nicht auf dieses Verfahren beschränkt; andere Verfahren können ebenfalls eingesetzt werden, solange das erhaltene modifizierte SPS dazu verwendet werden kann, um die Ziele der Erfindung zu erreichen.

Das für die Modifizierung verwendete SPS ist nicht besonders eingeschränkt; es können die vorstehend als Bestandteil (a-1) beschriebenen Polymeren verwendet werden. Homopolymere von Styrol, Copolymere von Styrol und substituierten Styrolen werden wegen überlegener Kompatibilität mit anderen Bestand-

15.02.01

teilen bevorzugt verwendet. Die Zusammensetzung des Copolymeren ist nicht besonders eingeschränkt; der Gehalt der Einheiten an substituierten Styrol ist vorzugsweise 50 Mol-% oder weniger. Wenn der Gehalt mehr als 50 Mol-% ist, nimmt die Kompatibilität mit anderen Bestandteilen ab und demgemäß wird ein solcher Gehalt nicht bevorzugt. Beispiele für besonders bevorzugte substituierte Styrole schließen ein: Alkylstyrole, wie Methylstyrol, Ethylstyrol, Isopropylstyrol, tertiär-Butylstyrol und Vinylstyrol; halogenierte Styrole wie Chlorstyrol, Bromstyrol und Fluorstyrol; halogenierte Alkylstyrole, wie Chlormethylstyrol; und Alkoxy Styrole, wie Methoxystyrol und Ethoxystyrol. Die substituierten Styrole können einzeln oder als eine Kombination von zwei oder mehr Typen verwendet werden.

Als Modifizierungsmittel zum Modifizieren von SPS können Verbindungen mit einer ethylenischen Doppelbindung und einer polaren Gruppe in demselben Molekül verwendet werden. Spezifische Beispiele für das Modifizierungsmittel schließen ein: Derivate der Maleinsäure, wie Maleinsäureanhydrid, Maleinsäure, Ester der Maleinsäure, Maleinimide, N-substituierte Maleinimide und Salze der Maleinsäure; Derivate der Fumarsäure, wie Fumarsäure, Ester der Fumarsäure und Salze der Fumarsäure; Derivate der Itakonsäure, wie Itakonsäureanhydrid, Itakonsäure, Ester der Itakonsäure und Salze der Itakonsäure; Derivate der Acrylsäure, wie Acrylsäure, Ester der Acrylsäure, Amide der Acrylsäure und Salze der Acrylsäure und Derivate der Methacrylsäure, wie Methacrylsäure, Ester der Methacrylsäure, Amide der Methacrylsäure, Salze der Methacrylsäure und Glycidylmethacrylat. Von diesen Modifizierungsmitteln werden Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure und Glycidylmethacrylat besonders bevorzugt verwendet. Die vorstehend beschriebenen Modifizierungsmittel können einzeln oder als Kombination von zwei oder mehr Typen verwendet werden.

Das modifizierte SPS kann zum Beispiel durch Reaktion eines vorstehend beschriebenen SPS mit einem der vorstehend

15.02.01

beschriebenen Modifizierungsmittel in Gegenwart eines Lösungsmittels oder anderer Harze erhalten werden. Das Modifizierungsverfahren ist nicht besonders eingeschränkt; verwendet werden kann ein herkömmliches Verfahren, wie ein Verfahren, bei dem die Reaktion durch Schmelzkneten unter Verwendung eines Mischwalzwerkes, eines Banbury-Mischers oder eines Extruders in einem Temperaturbereich von 150 bis 350 °C durchgeführt wird und ein Verfahren, bei dem die Reaktion durch Erhitzen in einem Lösungsmittel wie Benzol, Toluol oder Xylol durchgeführt wird. Zur Erleichterung der Reaktion ist ein Radikalgenerator wie Benzoylperoxid, di-t-Butylperoxid, Dicumylperoxid, t-Butylperoxibenzoat, Azobisisobutyronitril, Azobisisovaleronitril und 2,3-Diphenyl-2,3-dimethylbutan anwendend.

Von diesen modifizierten SPS werden mit Maleinsäureanhydrid modifiziertes SPS, mit Fumarsäure modifiziertes SPS und mit Glycidylmethacrylat modifiziertes SPS besonders bevorzugt verwendet.

Der Bestandteil (a-2) kann einzeln oder in Kombination von zwei oder mehr Typen verwendet werden. Der Gehalt an der polaren Gruppe im Bestandteil (a-2) liegt vorzugsweise im Bereich von 0,01 bis 20 Gewichts-%, mehr bevorzugt im Bereich von 0,05 bis 10 Gewichts-%. Wenn der Gehalt weniger als 0,1 Gewichts-% beträgt, muss eine große Menge des Bestandteils (a-2) verwendet werden um die Wirkung als Mischungsvermittler zu zeigen was eine Abnahme der physikalischen Eigenschaften und Wärmebeständigkeit der Zusammensetzung bedingt. Wenn der Gehalt mehr als 20 Gewichts-% beträgt, ist die Mischverträglichkeit mit dem Bestandteil (a-1) gering. Dementsprechend wird ein solcher Gehalt nicht bevorzugt.

Der Gehalt an Bestandteil (a-2) im Harz des Bestandteils (A) wird im Bereich von 0 bis 10 Gewichts-%, vorzugsweise im Bereich von 0 bis 8 Gewichts-% ausgewählt, bezogen auf das Gesamtgewicht des Harzes des Bestandteils (A). Wenn der Gehalt mehr als 10 Gewichts-% beträgt, hat die Zusammensetzung eine

geringe Wärmebeständigkeit und Verarbeitbarkeit beim Verformen, dementsprechend wird ein solcher Gehalt nicht bevorzugt.

Als im Bestandteil (A) der Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung verwendeter Bestandteil (a-3) kann ein thermoplastisches Harz und/oder ein kautschukähnliches Elastomer verwendet werden. Als thermoplastisches Harz im Bestandteil (a-3) können verschiedene Typen thermoplastischer Harze ohne besondere Einschränkung verwendet werden, solange die thermoplastischen Harze andere sind als die als Bestandteil (a-2) oder (a-3) verwendeten.

Spezifische Beispiele für das oben beschriebene thermoplastische Harz schließen ein: Styrolharze wie Polystyrol mit ataktischer Konfiguration, Polystyrol mit isotaktischer Konfiguration, AS Harze und ABS Harze; Polyesterharze wie Polyethylenterephthalat, Polyethylennaphthalat und Polycarbonate; Poly(thio)etherharze wie Polyphenylenether, Polyphenylensulfid und Polyoximethylen; Sulfonharze wie Polysulfone und Polyethersulfone; Acrylpolymere wie Polyacrylsäure, Polyacrylester und Polymethylmethacrylat; Olefinpolymere wie Polyethylen, Polypropylen, Polybutylen, Poly-4-methylpenten-1 und Ethylen-Propylen-Copolymere; Polymere von halogenhaltigen Vinylverbindungen, wie Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid und Polyvinylidenfluorid; und Polyamidharze wie Polyamid-6, Polyamid-4,6 und Polyamid-6,6.

Beispiele für die kautschukartigen Elastomere im Bestandteil (a-3) schließen ein: Naturkautschuk, Polybutadien, Polyisopren, Polyisobutylen, Neopren, Polysulfidkautschuke, Thioalkolkautschuke, Acrylkautschuke, Urethankautschuke, Siliconkautschuke, Epichlorhydrinkautschuke, Styrol-Butadien Blockcopolymere (SBR), hydrierte Styrol-Butadien Blockcopolymere (SEB), Styrol-Butadien-Styrol Blockcopolymere (SBS), hydrierte Styrol-Butadien-Styrol Blockcopolymere (SEBS), Styrol-Isopren Blockcopolymere (SIR), hydrierte Styrol-Isopren Blockcopolymere (SEP), Styrol-Isopren-Styrol Blockcopolymere (SIS), hydrierte Styrol-Isopren-Styrol Blockcopolymere (SEPS), unge-

ordnete Styrol-Butadien Copolymere, ungeordnete hydrierte Styrol-Butadien Copolymere, ungeordnete Styrol-Butadien-Propylen Copolymere, ungeordnete Styrol-Ethylen-Butylen Copolymere, Ethylen-Propylen Kautschuke (EPR), Ethylen-Propylen-Dien Kautschuke (EPDM) und besondere Elastomere der Kern-Hülle-Typen wie Butadien-Acrylnitril-Styrol Kern-Hülle Kautschuke (ABS), Methylmethacrylat-Butadien-Styrol Kern-Hülle Kautschuke (MBS), Methylmethacrylat-Butylacrylat-Styrol Kern-Hülle Kautschuke (MAS), Octylacrylat-Butadien-Styrol Kern-Hülle Kautschuke (MABS), Alkylacrylat-Butadien-Acrylnitril-Styrol Kern-Hülle Kautschuke (AABS), Butadien-Styrol Kern-Hülle Kautschuke (SBR), Siloxan enthaltende Kern-Hülle Kautschuke wie Methylmethacrylat-Butylacrylat Siloxan.

Von den obigen kautschukartigen Elastomeren werden SBR, SBS, SEB, SEBS, SIR, SEP, SIS, SEPS und die Kern-Hülle Kautschuke besonders bevorzugt verwendet.

Beispiele für das als Bestandteil (a-3) verwendete modifizierte kautschukartige Elastomer schließen ein: Kautschuke, erhalten durch Modifizierung von Styrol-Butylacrylat Copolymer Kautschuken, Styrol-Butadien Blockcopolymere (SBR), hydrierte Styrol-Butadien Blockcopolymere (SEB), Styrol-Butadien-Styrol Blockcopolymere (SBS), hydrierte Styrol-Butadien-Styrol Blockcopolymere (SEBS), Styrol-Isopren Blockcopolymere (SIR), hydrierte Styrol-Isopren Copolymere (SEP), Styrol-Isopren-Styrol Blockcopolymere (SIS), hydrierte Styrol-Isopren-Styrol Blockcopolymere (SEPS), ungeordnete Styrol-Butadien Copolymere, ungeordnete hydrierte Styrol-Butadien Copolymere, ungeordnete Styrol-Ethylen-Propylen Copolymere, ungeordnete Styrol-Ethylen-Butylen Copolymere, Ethylen-Propylen Kautschuke (EPR), Ethylen-Propylen-Dien Kautschuke (EPDM) mit einem Modifizierungsmittel, welches eine polare Gruppe besitzt.

Von den obigen modifizierten kautschukartigen Elastomeren werden Kautschuke, erhalten durch Modifizierung von SEB, SEBS, SEP, SEPS, EPR und EPDM bevorzugt verwendet. Spezifische Beispiele für die bevorzugten modifizierten kautschukartigen

15.02.01

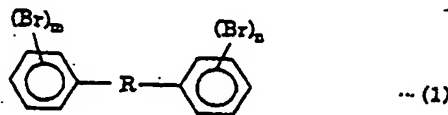
Elastomeren schließen ein: SEBS, modifiziert mit Maleinsäureanhydrid, SEPS modifiziert mit Maleinsäureanhydrid, EPR modifiziert mit Maleinsäureanhydrid, EPDM modifiziert mit Maleinsäureanhydrid, SEBS modifiziert mit einer Epoxygruppe und SEPS modifiziert mit einer Epoxygruppe.

Das thermoplastische Harz und kautschukartige Elastomer der Bestandteil (a-3) können einzeln oder in Kombination von zwei oder mehr Typen verwendet werden. Wenn eine Kombination der thermoplastischen Harze und der kautschukartigen Elastomere verwendet werden, können ein oder mehrere Typen aus jeweils den thermoplastischen Harzen und den kautschukartigen Elastomeren wie gewünscht für die Kombination verwendet werden.

Der Gehalt des Bestandteils (a-3) in Bestandteil (A) beträgt 0 bis 80 Gewichts-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Harzbestandteils (A). Wenn der Gehalt höher als 80 Gewichts-% ist, entsteht das Problem, dass die hervorragenden Charakteristika von SPS der Bestandteil (a-1) wie die vortreffliche mechanische Festigkeit und Wärmebeständigkeit nicht hinreichend in Erscheinung treten.

Die in der flammhemmenden Polystyrol-Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung verwendeten Bestandteile (B) und (C) werden nachfolgend beschrieben.

Die bromierte Diphenylverbindung des Bestandteils (B) der vorliegenden Erfindung wird durch die folgenden allgemeine Formel (1) dargestellt:



In der allgemeinen Formel bedeuten m und n jeweils eine ganze Zahl von 3 bis 5, bevorzugt 4 oder 5. R stellt eine Alkylengruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 1 bis 3 Kohlenstoffatomen dar. Besonders bevorzugt wird, dass R eine Methylengruppe mit einem Kohlenstoffatom oder Ethylengruppe mit zwei Kohlenstoffatomen darstellt.

16.02.01

Spezifische Beispiele für die bromierte Diphenylverbindung, welche als Flammhemmer verwendet wird, schließen Di(pentabromphenyl)methan, Di(tetrabromphenyl)methan, Di(tribromphenyl)methan, 1,2-Di(pentabromphenyl)ethan, 1,2-Di(tetrabromphenyl)ethan und 1,2-Di(tribromphenyl)ethan ein.

Von diesen Verbindungen werden Di(pentabromphenyl)methan und 1,2-Di(pentabromphenyl)ethan bevorzugt verwendet. Diese Verbindungen werden in Partikelform mit einem mittleren Durchmesser von 10 μm oder weniger noch mehr bevorzugt.

Die in der Harzzusammensetzung verwendete Menge des Bestandteils (B) beträgt 2 bis 100 Gewichtsteile, bevorzugt 5 bis 90 Gewichtsteile, mehr bevorzugt 5 bis 80 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile des Bestandteils (A). Wenn die Menge niedriger als 2 Gewichtsteile ist, kommt die flammhemmende Wirkung nicht ausreichend zum Tragen. Wenn die Menge höher als 100 Gewichtsteile ist, treten Probleme wie Abfall in der mechanischen Festigkeit, Zunahme des spezifischen Gewichtes und verschlechtertes Aussehen auf.

Der als Hilfsflammhemmer in der flammhemmenden Polystyrol-Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung verwendete Bestandteil (C), ist zumindest eine Verbindung, ausgewählt aus den Antimonoxiden, Natriumantimonat, Eisenoxiden und Zinkoxid. Spezifische Beispiele für die Verbindung schließen Antimonoxide wie Antimontrioxid und Antimonpentoxid, Natriumantimonat, Eisenoxid und Zinkoxid ein. Von diesen Verbindungen werden Antimonoxide wie Antimontrioxid und Antimonpentoxid und Natriumantimonat bevorzugt, da Harzzusammensetzungen mit vortrefflicher flammhemmender Eigenschaft erhalten werden können.

Zur Ausstattung der Harzzusammensetzung mit einer noch gesteigerten vortrefflichen flammhemmenden Eigenschaft beträgt die mittlere Partikelgröße von Bestandteil (C) gewöhnlich 0,01 bis 10 μm , bevorzugt 0,05 bis 8 μm , mehr bevorzugt 0,1 bis 5 μm . Wenn die Partikelgröße unter 0,01 μm liegt, wird die Handhabung der Verbindung schwierig. Wenn die Partikelgröße größer

15.02.01

als 10 µm ist, verschlechtert sich die flammhemmende Eigenschaft. Dementsprechend ist eine solche Partikelgröße nicht bevorzugt.

Die in der Harzzusammensetzung verwendete Menge von Bestandteil (C) beträgt 0,5 bis 50 Gewichtsteile, bevorzugt 1 bis 40 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile des Bestandteils (A). Wenn die Menge von Bestandteil (C) unter 0,5 Gewichtsteilen liegt, ist die flammhemmende Eigenschaft der Harzzusammensetzung ungenügend. Wenn die Menge über 50 Gewichtsteilen liegt, treten Probleme wie Abfall in der mechanischen Festigkeit und verschlechtertes Aussehen der erhaltenen Harzzusammensetzung auf. Die obige Verbindung kann als Hilfsflammhemmer von Bestandteil (C) einzeln oder in Kombination von zwei oder mehr Typen verwendet werden.

Bei der vorliegenden Erfindung liegt das Gewichtsverhältnis von Bestandteil (B) zu Bestandteil (C) $[(B)/(C)]$ im Bereich von 1 bis 10, bevorzugt im Bereich 2 bis 8. Wenn das Gewichtsverhältnis unter 1 oder über 10 liegt, kann keine Zusammensetzung mit hinreichender flammhemmender Eigenschaft erhalten werden.

Die obige Harzzusammensetzung kann in der vorliegenden Erfindung zusätzlich einen anorganischen Füllstoff als Bestandteil (D), wo nötig, umfassen. Die in der Harzzusammensetzung enthaltene Menge des Bestandteils (D) beträgt gewöhnlich 1 bis 500 Gewichtsteile, bevorzugt 1 bis 350 Gewichtsteile, mehr bevorzugt 5 bis 200 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile des Bestandteils (A).

Der anorganische Füllstoff des Bestandteils (D) kann verschiedene Formen haben, wie Fasern, Partikel und Pulver. Beispiele für ein Material mit Faserform, das als anorganischer Füllstoff verwendet wird, schließen Glasfasern, Kohlenstofffasern, Wiskers, keramische Fasern und Metallfasern ein. Speziellere Beispiele schließen ein: Wiskers wie Bor-Wiskers, Aluminiumoxid-Wiskers, Siliciumdioxid-Wiskers und Siliciumcarbid-Wiskers; keramische Fasern wie Gipsfasern,

Kaliumtitanatfasern, Magnesiumsulfatfasern und Magnesiumoxidfasern; und Metallfasern wie Kupferfasern, Aluminiumfasern und Stahlfasern.

Der anorganische Füllstoff in Form von Fasern kann in verschiedenen Ausführungen als Gewebe, Matte, geschnittene Faserbündel, kurze Fasern und Fäden wie auch direkt in Form von Whiskers verwendet werden. Wenn der anorganische Füllstoff in Form eines Gewebes oder einer Matte verwendet wird, beträgt die Länge bevorzugt 1 mm oder mehr, mehr bevorzugt 5 mm oder mehr. Wenn der anorganische Füllstoff in Form von geschnittenen Bündeln verwendet wird, beträgt die Länge bevorzugt 0,05 bis 50 mm und der Durchmesser der Faser ist bevorzugt 5 bis 20 μm .

Beispiele für ein Material mit der Form von Partikeln oder Pulver, das als anorganischer Füllstoff verwendet wird, schließen Partikel oder Pulver von Talkum, Ruß, Graphit, Titandioxid, Siliciumdioxid, Glimmer, Calciumcarbonat, Calciumsulfat, Bariumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Magnesiumsulfat, Bariumsulfat, Zinnoxiden, Aluminiumoxid, Kaolin, Siliciumcarbid, Metalle und Gläser, ein. Von diesen Materialien werden Glasmaterialien bevorzugt. Hinsichtlich der Gestalt werden Glasfäden, Glasfasern, Glas-Rovings, Glasmatten, Glaspulver, Glasflocken und Glasperlen bevorzugt.

Die oben im Detail beschriebenen anorganischen Füllstoffe des Bestandteils (D) können einzeln oder in Kombination von zwei oder mehr Typen verwendet werden.

Als anorganischer Füllstoff des oben beschriebenen Bestandteils (D), wird zur Steigerung der Haftung an SPS des Bestandteils (a-1) in Bestandteil (A), bevorzugt mit einem Kupplungsmittel an der Oberfläche behandelter anorganischer Füllstoff verwendet. Als Kupplungsmittel werden zum Beispiel Silankupplungsmittel und Titankupplungsmittel verwendet. Spezifische Beispiele für die Silankupplungsmittel schließen ein: Triethoxysilan, Vinyltris(β -methoxyethoxy)silan, γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan, γ -Glycidoxypropyltrimethoxysi-

lan, β -(1,1-Epoxy-cyclohexyl)ethyltrimethoxysilan, N- β -(Aminoethyl)- γ -aminopropyltrimethoxysilan, N- β -(Aminoethyl)- γ -aminopropylmethyldimethoxysilan, γ -Aminopropyltriethoxysilan, N-Phenyl- γ -aminopropyltrimethoxysilan, γ -Mercaptopropyltrimethoxysilan, γ -Chlorpropyltrimethoxysilan, γ -Aminopropyltrimethoxysilan, γ -Aminopropyl-tris(2-methoxyethoxy)silan, N-Methyl- γ -aminopropyltrimethoxysilan, N-Vinylbenzyl- γ -aminopropyltriethoxysilan, Triaminopropyltrimethoxysilan, 3-Ureidopropyltrimethoxysilan, 3-4,5-Dihydroimidazolpropyltriethoxysilan, Hexamethyldisilazan, N,O-(Bis(trimethylsilyl)amid und N,N-Bis(trimethylsilyl)harnstoff. Von diesen Verbindungen werden Aminosilane und Epoxysilane wie γ -Aminopropyltrimethoxysilan, N- β -(Aminoethyl)- γ -aminopropyltrimethoxysilan, γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilan, β -(3,4-Epoxy-cyclohexyl)ethyltrimethoxysilan bevorzugt.

Spezifische Beispiele für das Titankupplungsmittel schließen ein: Isopropyltriisostearoyltitanat, Isopropyltridecylbenzolsulfonyltitanat, Isopropyltris(dioctylpyrophosphat)titanat, Tetraisopropylbis(dioctylphosphit)titanat, Tetraoctylbis(ditridecylphosphit)titanat, Tetra(1,1-Diallyloxy-methyl-1-butyl)bis(ditridecyl)phosphittitanat, bis(Dioctylpyrophosphat)oxyacetattitanat, bis(Dioctylpyrophosphat)ethylentitanat, Isopropyltrioctanoyltitanat, Isopropyldimethacrylisostearoyltitanat, Isopropylisostearoyldiacryltitanat, Isopropyltri(dioctylphosphat)titanat, Isopropyltricumylphenyltitanat, Isopropyltri(N-amidoethylaminoethyl)titanat, Dicumylphenyloxyacetattitanat und Diisostearoylethylentitanat. Von diesen Verbindungen wird Isopropyltri(N-amidoethylaminoethyl)titanat bevorzugt.

Die oben beschriebene Oberflächenbehandlung des Füllstoffes durch Verwendung von Kupplungsmittel kann mit einem herkömmlichen Verfahren durchgeführt werden. Dieses Verfahren der Oberflächenbehandlung des in der vorliegenden Erfindung verwendeten anorganischen Füllstoffes ist nicht besonders

eingeschränkt. Die Oberflächenbehandlung kann, angepasst an die Form des Füllstoffes, mittels eines geeigneten Verfahrens erfolgen. Beispiele für das Verfahren schließen ein eine Schlichtebehandlung, welche die Beschichtung des anorganischen Füllstoffes mit einem Schlichtemittel umfasst, welches eine Lösung des oben genannten Kupplungsmittels in einem organischen Lösungsmittel oder eine Suspension des oben genannten Kupplungsmittels ist, den Trocken-Mischprozess unter Verwendung eines Henschel-Mischers, eines Supermixers, eines Redigemixers oder eines V-Blenders, den Sprühprozess, den integralen Mischvorgang und den Trocken-Konzentriervorgang. Von den obigen Verfahren werden die Schlichtebehandlung, der Trockenmischprozess und der Sprühprozess bevorzugt.

Ein filmbildendes Material auf Glas kann zusätzlich in Kombination mit dem oben beschriebenen Kupplungsmittel verwendet werden. Das filmbildende Material auf Glas ist nicht besonders eingeschränkt. Beispiele für das filmbildende Material auf Glas schließen Polyester-Polymere, Urethan-Polymere, Epoxy-Polymere, Acryl-Polymere, Vinylacetat-Polymere und Polyether-Polymere ein.

Es kann ein organischer Füllstoff zusätzlich in Kombination mit dem anorganischen Füllstoff von Bestandteil (D) verwendet werden. Als organischer Füllstoff werden organische synthetische Fasern und natürliche pflanzliche Fasern verwendet. Beispiele für die organische synthetische Faser schließen vollständig aromatische Polyamidfasern und Polyimidfasern ein.

Im flammhemmenden Polystyrolharz der vorliegenden Erfindung kann wo nötig eine Verbindung mit der Eigenschaft, die Wirkungsweise des freien Halogens der Halogen-Flammhemmer zu ergänzen zusätzlich verwendet werden, um die Wärmestabilität während des Formvorgangs zu verbessern, wie auch die Wärmebeständigkeit und Witterungsbeständigkeit (Licht) während der Verwendung innerhalb des Einsatzbereiches, damit der Gegenstand der Erfindung nicht nachteilig beeinträchtigt wird. Beispiele für obige Verbindung schließen ein: Metallhydroxide,

16.02.01

wie Calciumhydroxid und Magnesiumhydroxid, Verbindungen analog Hydrotalkit, Verbindungen, die durch Substitution Hydrotalkit analoger Verbindungen mit Zink, Lithiumaluminiumhydroxid-Komplexsalz, kristallinem Zeolith, amorphem Zeolith, Borsäure, Borsäureanhydrid und Metallsalzen der Borsäure erhalten werden. Von diesen Verbindungen sind Magnesiumhydroxid, Hydrotalkit analoge Verbindungen und die durch Substitution Hydrotalkit analoger Verbindung mit Zink und Lithiumaluminiumhydroxid-Komplexsalz erhaltenen Verbindungen zu bevorzugen.

Darüber hinaus können in der flammhemmenden Polystyrol-Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung verschiedene Additive wie Antioxidantien, Ultraviolettlichtabsorber, Lichtstabilisatoren, Schmiermittel, Weichmacher, Keimbildungsmittel, Formtrennmittel, Antistatika, Treibmittel und Färbehilfsmittel zusätzlich verwendet werden.

Die flammhemmende Polystyrol-Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung kann durch Vermischen der oben beschriebenen Bestandteile in den ebenso oben beschriebenen Mengen erhalten werden. Die Methode der Vermischung ist nicht besonders eingeschränkt und die Mischbedingungen, wie die Reihenfolge des Zusatzes und die Mischmethode können beliebig entschieden werden. Die Harzzusammensetzung schließt durch Schmelzkneten der Mischungen vermengter Bestandteile erhaltene Zusammensetzungen ein. Die Zusammensetzungen, welche durch Schmelzkneten der Mischungen erhalten werden, eignen sich als Material zum Formen besser als die Materialien, welche durch direktes Vermischen ohne Schmelzkneten erhalten werden. Das Verfahren des Schmelzknetens ist nicht besonders eingeschränkt, sodass ein herkömmliches Verfahren verwendet werden kann.

Die flammhemmende Polystyrol-Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung kann als Material für einen geformten Gegenstand verwendet werden. Der aus der Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung geformte Gegenstand des Polystyrol-

harzes, zeigt nach Verwendung über eine lange Zeit bei hoher Temperatur und einer normalen Atmosphäre sehr geringe Änderung in den physikalischen Eigenschaften.

Der geformte Gegenstand des Polystyrolharzes der vorliegenden Erfindung kann durch Formen der oben beschriebenen flammhemmenden Polystyrol-Harzzusammensetzung verschiedenen allgemein bekannten Prozessen zur Kunststoffformung entsprechend, wie dem Spritzguß, Extrusionsformen und Blasformen, erhalten werden. Das Verfahren und die Bedingungen der Formung sind nicht besonders eingeschränkt und werden zweckmäßig in Übereinstimmung mit der Zusammensetzung der obigen Harzformulierung und der Art des herzustellenden Gegenstandes entschieden.

Die flammhemmende Polystyrol-Harzzusammensetzung und der geformte Gegenstand des Polystyrolharzes der vorliegenden Erfindung zeigen die folgenden Vorzüge bei der industriellen Anwendung.

Die flammhemmende Polystyrol-Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung zeigt hervorragende flammhemmende Eigenschaft während die SPS eigenen Charakteristika, wie Wärmebeständigkeit, chemische Widerstandsfähigkeit, Schlagfestigkeit und mechanische Festigkeit erhalten bleiben und stellt geformte Gegenstände mit hervorragender Wärmestabilität bei geringer Verfärbung und mechanischer Festigkeit zur Verfügung. Bei der flammhemmenden Polystyrol-Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung ist auch die Bildung von Gasen unterdrückt und ein vermindertes Anhaften von Materialien an den Presswerkzeugen während der Heißformung sowie eine verbesserte Fließfähigkeit der Harzzusammensetzung während des Formvorgangs verwirklicht.

Deshalb kann die flammhemmende Polystyrol-Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung zum Beispiel dann vorteilhaft als Material für geformte Gegenstände eingesetzt werden, wenn eine relativ hohe Formungstemperatur und eine relativ lange Verweildauer erforderlich sind. Im einzelnen kann dafür ein breites Anwendungsgebiet im Bereich geformter

18.02.01

Gegenstände, welche ein niedriges spezifisches Gewicht, hohe Festigkeit, eine hohe Wärmebeständigkeit, eine niedrige Dielektrizitätskonstante und eine hohe Haltbarkeit erfordern, gefunden werden. Die Harzzusammensetzung kann auf dem Gebiet elektrischer und elektronischer Teile, mechanischer Teile und verschiedener Arten von Verbindungselementen, die eine hohe Wärmebeständigkeit verlangen, besonders vorteilhaft verwendet werden.

Die vorliegende Erfindung wird nachfolgend detaillierter unter Bezugnahme auf Beispiele und Vergleichsbeispiele beschrieben.

Handelsnamen, chemische Bezeichnungen und Namen von Produktherstellern der Flammhemmer und Hilfsflammhemmer, Bromgehalte von Flammhemmern, und der mittlere Teilchendurchmesser des Hilfsflammhemmers, die in den Beispielen und Vergleichsbeispielen verwendet wurden, werden nachfolgend aufgezählt.

[Flammhemmer]

(1) SAYTEX 8010: 1,2-Di(pentabromphenyl)ethan [ein Produkt von Ethyl Corporation; Bromgehalt: 82 Gewichts-%]

(2) FIRE GUARD 7000: ein Oligomer (7-mer) von Tetrabrombisphenol A [ein Produkt von Teijin Kasei Co., Ltd.; Bromgehalt: 51 Gewichts-%]

(3) PYRO-CHEK 68PBC: ein bromiertes Polystyrol [ein Produkt von Fero Corporation; Bromgehalt: 67 Gewichts-%]

(4) PO-64P: ein bromierter Polyphenylenether [ein Produkt von Great Lakes Corporation; Bromgehalt: 62 Gewichts-%]

[Hilfsflammhemmer]

(1) ATOX-S: Antimontrioxid [ein Produkt von Nippon Seiko Co., Ltd.; mittlerer Teilchendurchmesser 0,5 μm]

An den in den nachfolgend beschriebenen Beispielen und Vergleichsbeispielen erhaltenen Teststücken, wurden in Übereinstimmung mit den folgenden Methoden zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften, der Retentionsstabilität und Entflammbarkeit, die folgenden Eigenschaften gemessen:

15.02.01

(1) Mechanische Eigenschaften

(1-1) Biegefestigkeit und Biegemodul: entsprechend der Methode des „Japanese Industrial Standard K7203“

(1-2) Izod-Schlagfestigkeit: entsprechend der Methode des „Japanese Industrial Standard K7110“

(1-3) Wärmeverformungstemperatur: entsprechend der Methode von „Japanese Industrial Standard K7207“

(2) Retentionsstabilität

Es wurden unter Verwendung einer Spritzgießmaschine (ein Produkt von Toshiba Kikai Co., Ltd.; IS25EP) bei einer Zylindertemperatur von 280 °C, einer Spritzzeit von 10 Sekunden und Kühldauer von 20 Sekunden und 300 Sekunden geformte Gegenstände in einer Länge von 80 mm, einer Breite von 40 mm und einer Dicke von 2 mm hergestellt. Der Verfärbungsgrad wurde an den geformten Gegenständen, hergestellt bei 20 Sekunden und 300 Sekunden Kühldauer beobachtet und den folgenden Kriterien entsprechend (die Anzahl der Schüsse während der Retention im Zylinder betrug 5) bewertet:

◎: keine Verfärbung

○: geringfügige Verfärbung

△: mäßige Verfärbung

x: deutliche Verfärbung

Die hergestellten geformten Gegenstände wurden mit Hilfe eines Mahlwerkes zu einem feinen Pulver gemahlen und der Schmelzindex (MI) unter Verwendung des erhaltenen Pulvers der Methode „Japanese Industrial Standard K-7210“ (die Temperatur und die Last beim Test wie in den Tabellen gezeigt) entsprechend, gemessen. Ein höherer Wert für MI des 20 Sekunden lang gekühlten geformten Gegenstandes, zeigte einen höheren Grad an Fließfähigkeit, und damit beste Verarbeitbarkeit an. Ein geringerer Unterschied zwischen MI des 300 Sekunden lang gekühlten geformten Gegenstandes und MI des 20 Sekunden lang gekühlten geformten Gegenstandes, zeigte eine hochwertige Retentionsstabilität an. Der Grad an Brennbarkeit und der

Gehalt an Fremdsubstanzen wurde an dem geformten Gegenstand nach 300 Sekunden Kühlung visuell beobachtet.

(3) Entflammbarkeit

Der Entflammungstest wurde entsprechend der Methode „Subject 94“ von „Underwriters Laboratory Inc. of USA“ (nachfolgend hierin als UL-94 bezeichnet) unter Verwendung von 5 Teststücken mit einer Länge von 5 inches, einer Breite von 1/2 inch und einer Dicke von 1/32 inch ausgeführt. Das Testergebnis wurde durch Einstufung des Ergebnisses in die Klassen V-0, V-1 und HB bewertet. Die Einstufungen mit Ausnahme von HB zeigen eine hinreichende flammhemmende Eigenschaft innerhalb praktischer Anwendungen.

Herstellungsbeispiel 1 (Herstellung von SPS)

Ein mit Argon gespültes Glasgefäß mit einem inneren Rauminhalt von 500 ml wurde mit 17,8 g (71 mmol) Kupfersulfat-pentahydrat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), 200 ml Toluol und 24 ml (250 mmol) Aluminiumtrimethyl befüllt. Die resultierende Mischung wurde 8 Stunden lang bei 40 °C reagieren gelassen. Die festen Bestandteile wurden vom Reaktionsprodukt entfernt und Toluol von der entstandenen Lösung mittels Destillation bei Raumtemperatur unter vermindertem Druck abgezogen, wobei 6,7 g eines Katalysatorproduktes erhalten wurden. Das durch die Gefrierpunkts-erniedrigung gemessene Molekulargewicht des Katalysatorproduktes betrug 610.

Sodann wurde ein Reaktionsgefäß mit einem inneren Rauminhalt von 2 Litern mit 1 Liter gereinigtem Styrol, dem oben erhaltenen Katalysatorprodukt in einer Menge die 7,5 mmol Aluminiumatome, 7,5 mmol Aluminiumtriisobutyl und 0,038 mmol Pentamethylcyclopentadienyl-Titantrimethoxid befüllt. Die Polymerisation des Styrols wurde bei 90 °C während 5 Stunden vollzogen. Nachdem die Reaktion beendet war, wurde das Produkt zur Zerlegung des Katalysators mit einer methanolischen Natriumhydroxidlösung behandelt, wiederholt mit Methanol gewaschen und nach dem Trocknen 466 g Polymer erhalten.

Die massegemittelte Molmasse des erhaltenen Polymeren wurde mittels Gelpermeationschromatographie unter Verwendung von 1,2,4-Trichlorbenzol bei 130 °C gemessen und ein Wert von 290000 gefunden. Das Verhältnis massegemittelten Molmasse/zahlenmittlere Molmasse betrug 2,72. Durch Bestimmung des Schmelzpunktes und ^{13}C -NMR wurde bestätigt, dass das erhaltene Polymer ein Polystyrol syndiotaktischer Konfiguration war (SPS).

Herstellungsbeispiel 2 (Herstellung von Polyphenylenether, modifiziert mit Maleinsäureanhydrid)

Es wurden Polyphenylenether (logarithmische Viskositätszahl 0,47 dl/g in Chloroform bei 25 °C) in einer Menge von 1 kg, 60 g Maleinsäureanhydrid und 10 g 2,3-Dimethyl-2,3-diphenylbutan (ein Produkt von Nippon Yushi Co., Ltd.; Nofmer BC, ein Handelsname) als Radikalgenerator trocken vermischt. Aus einem 30 mm Doppelschneckenextruder wurde die resultierende Mischung bei 300 °C Einstelltemperatur und einer Schneckendrehzahl von 200 Umdrehungen pro Minute extrudiert. Die Temperatur des Harzes betrug während dieses Vorganges ungefähr 330 °C. Die erhaltenen Stränge wurden gekühlt und pelletiert; es wurde ein Maleinsäureanhydrid -modifizierter Polyphenylenether erhalten. Zur Messung des Modifizierungsgrades wurde 1 g des erhaltenen Maleinsäureanhydrid -modifizierten Polyphenylenethers in Ethylbenzol gelöst und mittels Methanol ausgefällt. Das regenerierte Polymere wurde in einer Soxhlet Extraktionsapparatur mit Methanol extrahiert und getrocknet. Der Modifizierungsgrad wurde aus der Intensität der Carbonylgruppe bei Messung des IR-Spektrums und auch durch Titration bestimmt und betrug 2,0 Gewichts-%.

Herstellungsbeispiel 3 (Herstellung von Polyphenylenether, modifiziert mit Fumarsäure)

Es wurden Polyphenylenether (logarithmische Viskositätszahl 0,47 dl/g in Chloroform bei 25 °C) in einer Menge von 1

kg, 60 g Fumarsäure und 10 g 2,3-Dimethyl-2,3-diphenylbutan (ein Produkt von Nippon Yushi Co., Ltd.; Nofmer BC, ein Handelsname) als Radikalgenerator trocken vermengt. Aus einem 30 mm Doppelschneckenextruder wurde die resultierende Mischung bei 300 °C Einstelltemperatur und einer Schneckendrehzahl von 200 Umdrehungen pro Minute extrudiert. Die Temperatur des Harzes betrug während dieses Vorganges ungefähr 330 °C. Die erhaltenen Stränge wurden gekühlt und pelletiert; es wurde ein Fumarsäure-modifizierter Polyphenylenether erhalten. Zur Messung des Modifizierungsgrades wurde 1 g des erhaltenen Fumarsäure-modifizierten Polyphenylenethers in Ethylbenzol gelöst und mit Methanol ausgefällt. Das regenerierte Polymere wurde in einer Soxhlet Extraktionsapparatur mit Methanol extrahiert und getrocknet. Der Modifizierungsgrad wurde aus der Intensität der Carbonylgruppe bei Messung des IR-Spektrums und auch durch Titration bestimmt und betrug 1,7 Gewichts-%.

Beispiel 1

Zu 100 Gewichtsteilen Mischung A, die 90 Gewichts-% des aus Herstellungsbeispiel 1 erhaltenen SPS und 10 Gewichts-% SEBS (ein Produkt der Shell Chemical Company; Crayton G-1651) enthielten, wurden 20,0 Gewichtsteile SAYTEX 8010 als Flammschutzmittel und 6,7 Gewichtsteile ATOX-S als Hilfsflammschutzmittel zugegeben. Die erhaltene Mischung wurde mittels eines Henschel Mixers trocken vermengt und dann aus einem Doppelschneckenextruder (ein Produkt von Toshiba Kikai Co., Ltd.; TEM-35) bei einer eingestellten Zylindertemperatur von 280 °C extrudiert. Die erhaltene Mischung wurde pelletiert.

Von den erhaltenen Pellets wurden mittels einer Spritzgießmaschine (ein Produkt von Toshiba Kikai Co., Ltd.; IS55FPA) bei einer Zylindertemperatur von 290 °C, einer Spritzzeit von 10 Sekunden und einer Kühldauer von 20 Sekunden Teststücke hergestellt und hinsichtlich Biegefestigkeit, Biegemodul, Izod-Schlagfestigkeit, Wärmeverformungstemperatur, Schmelzindex und Entflammbarkeit bewertet. Nach dem Reten-

15.02.01

tionstest der Harzzusammensetzung wurde der geformte Gegenstand hinsichtlich Schmelzindex, Verfärbung, Brennbarkeit und Fremdsubstanzen bewertet.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Beispiel 2

Es wurde eine Harzzusammensetzung durch Zusatz von 4,0 Gewichtsteilen ATOX-S anstelle 6,7 Gewichtsteilen ATOX-S hergestellt, spritzgegossen und entsprechend der Verfahrensweise wie in Beispiel 1 bewertet.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Aus obigen Ergebnissen wird verständlich, dass Harzzusammensetzungen mit hervorragender flammhemmender Eigenschaft, mechanischen Eigenschaften, und Wärmestabilität während der Heißverformung durch Zusatz von speziellen, verhältnismäßigen Mengen SAYTEX 8010 als Flammhemmer und ATOX-S als Hilfsflammhemmer erhalten werden können.

Beispiel 3

Es wurde eine Harzzusammensetzung entsprechend den gleichen Verfahrensweisen wie in Beispiel 1 hergestellt, geformt und bewertet, mit der Ausnahme, dass 1,0 Gewichtsteile einer zu Hydrotalkit analogen Verbindung (ein Produkt von Kyowa Hakko Kagaku Co., Ltd.; DHT-4A) zusätzlich zu 20,0 Gewichtsteilen SAYTEX 8010 und 6,7 Gewichtsteilen ATOX-S verwendet wurden.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Aus obigen Ergebnissen wird verständlich, dass eine Harzzusammensetzung mit noch gesteigert bester Wärmestabilität während der Heißverformung durch die zusätzliche Verwendung von DHT-4A erhalten werden kann.

Vergleichsbeispiel 1

Es wurde eine Harzzusammensetzung entsprechend den gleichen Verfahrensweisen wie in Beispiel 1 hergestellt, geformt und bewertet, mit der Ausnahme, dass weder SAYTEX 8010 noch ATOX-S beigemischt wurden, im Gegensatz zur Verfahrensweise des Beispiels 1, bei welcher Zusatz von 20,0 Gewichtsteilen SAYTEX 8010 und 6,7 Gewichtsteilen ATOX-S erfolgte.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Vergleichsbeispiel 2

Es wurde eine Harzzusammensetzung entsprechend den gleichen Verfahrensweisen wie in Beispiel 1 hergestellt, geformt und bewertet, mit der Ausnahme, dass 4,0 Gewichtsteile SAYTEX 8010 und 20 Gewichtsteile ATOX-S anstelle von 20,0 Gewichtsteilen SAYTEX 8010 und 6,7 Gewichtsteilen ATOX-S zugesetzt wurden.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Vergleichsbeispiel 3

Es wurde eine Harzzusammensetzung entsprechend den gleichen Verfahrensweisen wie in Beispiel 1 hergestellt, geformt und bewertet, mit der Ausnahme, dass 53,2 Gewichtsteile SAYTEX 8010 und 4 Gewichtsteile ATOX-S anstelle von 20,0 Gewichtsteilen SAYTEX 8010 und 6,7 Gewichtsteilen ATOX-S zugesetzt wurden.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Aus obigen Ergebnissen wird verständlich, dass die flammhemmende Eigenschaft und die mechanischen Eigenschaften der erhaltenen Zusammensetzungen schlechter waren, wenn sich die relativen Mengen SAYTEX 8010 als Flammschutzmittel und ATOX-S als Hilfsflammschutzmittel nicht im spezifischen Bereich bewegten.

Vergleichsbeispiel 4

15.02.01

Es wurde eine Harzzusammensetzung entsprechend den gleichen Verfahrensweisen wie in Beispiel 1 hergestellt, geformt und bewertet, mit der Ausnahme, dass 32,2 Gewichtsteile FIREGUARD 7000 und 6,4 Gewichtsteile ATOX-S anstelle von 20,0 Gewichtsteilen SAYTEX 8010 und 6,7 Gewichtsteilen ATOX-S zugesetzt wurden.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

FIREGUARD 7000 enthielt in einer Menge von 32,2 Gewichtsteilen denselben Gehalt an Brom, wie er in 20,0 Gewichtsteilen SAYTEX 8010 enthalten ist und im Beispiel 1 als Flammhemmer zugesetzt wurde (16,4 Gewichtsteile Brom bezogen auf 100 Gewichtsteile SPS).

Vergleichsbeispiel 5

Es wurde eine Harzzusammensetzung entsprechend den gleichen Verfahrensweisen wie in Beispiel 1 hergestellt, geformt und bewertet, mit der Ausnahme, dass 24,5 Gewichtsteile PYROCHEK 68PBC und 4,9 Gewichtsteile ATOX-S anstelle von 20,0 Gewichtsteilen SAYTEX 8010 und 6,7 Gewichtsteilen ATOX-S zugesetzt wurden.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Aus obigen Ergebnissen wird verständlich, dass die erhaltenen Zusammensetzungen, wenn andere als die spezifischen Verbindungen als Flammhemmer zugesetzt wurden, schlechtere mechanische Eigenschaften und Wärmebeständigkeit während der Heißverformung zeigten, gelegentlich war auch die flammhemmende Wirkung verschlechtert.

18.02.01

Tabelle 1

| Beispiel | 1 | 2 | 3 | |
|--|-------|-------|-------|-------|
| Vergleichsbeispiel | | | | 1 |
| Bestandteil B | | | | |
| SAYTEX 8010 (Gew.teile) | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 0 |
| FIRE GUARD 7000 (Gew.teile) | | | | |
| PYRO-CHECK 68PBC (Gew.teile) | | | | |
| PO-64P (Gew.teile) | | | | |
| Bestandteil C | | | | |
| Antimontrioxid (Gew.teile) | 6,7 | 4,0 | 6,7 | 0 |
| Gewichtsverhältnis Bestandteile B/C | 3,0 | 5,0 | 3,0 | 0 |
| Verbindung analog zu Hydrotalkit (Gewichtsteile) | | | 1,0 | |
| mechanische Festigkeit | | | | |
| Biegefestigkeit (MPa) | 69 | 68 | 70 | 51 |
| Biegemodul (MPa) | 3720 | 3700 | 3710 | 3720 |
| Izod-Schlagfestigkeit (kJ/m ²) | 1,8 | 1,9 | 1,8 | 1,0 |
| Wärmeverformungstemperatur (°C); Last 0,45 MPa | 170 | 168 | 171 | 151 |
| Stabilitätsstabilität (MI) ^{*1} | | | | |
| Kühldauer 20 Sek(g/10 Min) | 51 | 52 | 46 | 48 |
| Kühldauer 300 Sek(g/10 Min) | 55 | 56 | 48 | 49 |
| MI (300 Sek)/MI (20 Sek) | 1,08 | 1,08 | 1,04 | 1,02 |
| Verfärbung des geformten Gegenstandes ^{*2} | ○ | ○ | ⊙ | ⊙ |
| Brennbarkeit u. Fremdschubstanzen ^{*2} | keine | keine | keine | keine |
| Entflammbarkeit (UL-94) | V-2 | V-2 | V-2 | HB |

*1: Last 0,21 MPa; Prüftemperatur 290°C

*2: bei visueller Betrachtung bewertet

18.02.01

Tabelle 1 (Fortsetzung)

| Beispiel | | | | |
|--|-------|-------|----------|-------|
| Vergleichsbeispiel | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Bestandteil B | | | | |
| SAYTEX 8010 (Gew.teile) | 4 | 53,2 | | |
| FIRE GUARD 7000 (Gew.teile) | | | 32,2 | |
| PYRO-CHECK 68PBC (Gew.teile) | | | | 24,5 |
| PO-64P (Gew.teile) | | | | |
| Bestandteil C | | | | |
| Antimontrioxid (Gew.teile) | 20 | 4 | 6,4 | 4,9 |
| Gewichtsverhältnis Bestandteile B/C | 0,2 | 13,3 | 5,0 | 5,0 |
| Verbindung analog zu Hydrotalkit (Gewichtsteile) | | | | |
| mechanische Festigkeit | | | | |
| Biegefestigkeit (MPa) | 53 | 49 | 42 | 67 |
| Biegemodul (MPa) | 3970 | 4220 | 3140 | 3560 |
| Izod-Schlagfestigkeit (kJ/m ²) | 0,8 | 0,5 | 0,6 | 1,1 |
| Wärmeverformungstemperatur (°C); Last 0,45 Mpa | 169 | 179 | 127 | 150 |
| Retentionsstabilität (MI) ^{*1} | | | | |
| Kühldauer 20 Sek(g/10 Min) | 48 | 44 | 32 | 45 |
| Kühldauer 300 Sek(g/10 Min) | 51 | 48 | 68 | 61 |
| MI (300 Sek)/MI (20 Sek) | 1,06 | 1,09 | 2,13 | 1,36 |
| Verfärbung des geformten Gegenstandes ^{*2} | ○ | ○ | X | Δ |
| Brennbarkeit u. Fremdschubstanzen ^{*2} | keine | keine | gefunden | keine |
| Entflammbarkeit (UL-94) | V-2 | V-2 | V-2 | V-2 |

*1: Last 0,21 MPa; Prüftemperatur 290°C

*2: bei visueller Betrachtung bewertet.

18.02.01

Die verwendeten Mengen werden in Tabelle 1 als Gewichtsteile bezogen auf 100 Gewichtsteile Mischung A wie oben beschrieben, ausgewiesen.

Beispiel 4

Zu 100 Gewichtsteilen Mischung B, die 87 Gewichts-% des aus Herstellungsbeispiel 1 erhaltenen SPS, 3 Gewichts-% Polyphenylenether, modifiziert mit Maleinsäureanhydrid und erhalten aus Herstellungsbeispiel 2 und 10 Gewichts-% SEBS (ein Produkt von Shell Chemical Company; Crayton G-1651) enthielt, wurden 26,0 Gewichtsteile SAYTEX 8010 als Flammschutzmittel und 6,5 Gewichtsteile ATOX-S als Hilfsflammschutzmittel zugegeben. Die erhaltene Mischung wurde mittels eines Henschel Mixers trocken vermengt und aus einem Doppelschneckenextruder (ein Produkt von Toshiba Kikai Co., Ltd.; TEM-35) bei einer eingestellten Zylindertemperatur von 290 °C extrudiert, wobei 30 Gewichts-% (54,3 Gewichtsteile bezogen auf 100 Gewichtsteile Mischung B) Glasfasern (ein Produkt von Asahi Fiber Co., Ltd.; 03JAFT712) zugespeist wurden. Die erhaltene Mischung wurde pelletiert.

Von den erhaltenen Pellets wurden mittels einer Spritzgießmaschine (ein Produkt von Toshiba Kikai Co., Ltd.; IS55FPA) bei einer Zylindertemperatur von 300 °C, einer Spritzzeit von 10 Sekunden und einer Kühldauer von 20 Sekunden Teststücke hergestellt und hinsichtlich Biegefestigkeit, Biegemodul, Izod-Schlagfestigkeit, Wärmeverformungstemperatur, Schmelzindex und Entflammbarkeit bewertet. Nach dem Retentionstest der Harzzusammensetzung wurde der geformte Gegenstand hinsichtlich Schmelzindex, Verfärbung, Brennbarkeit und Fremdstoffe bewertet.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

Beispiel 5

Zu 100 Gewichtsteilen Mischung C, die 87 Gewichts-% des aus Herstellungsbeispiel 1 erhaltenen SPS, 3 Gewichts-% Poly-

phenylenether modifiziert mit Fumarsäure, erhalten aus Herstellungsbeispiel 3, und 10 Gewichts-% SEBS (ein Produkt von Shell Chemical Company; Crayton G-1651) enthielt, wurden 26,0 Gewichtsteile SAYTEX 8010 als Flammhemmer und 6,5 Gewichtsteile ATOX-S als Hilfsflammhemmer zugegeben. Die erhaltene Mischung wurde mittels eines Henschel Mixers trocken vermengt und aus einem Doppelschneckenextruder (ein Produkt von Toshiba Kikai Co., Ltd.; TEM-35) bei einer eingestellten Zylindertemperatur von 290 °C extrudiert, wobei 30 Gewichts-% (54,3 Gewichtsteile bezogen auf 100 Gewichtsteile Mischung C) Glasfasern (ein Produkt von Asahi Fiber Co., Ltd.; 03JAFT712) zugespeist wurden. Die erhaltene Mischung wurde pelletiert.

Von den erhaltenen Pellets wurden mittels einer Spritzgießmaschine (ein Produkt von Toshiba Kikai Co., Ltd.; IS55FPA) bei einer Zylindertemperatur von 300 °C, einer Spritzzeit von 10 Sekunden und einer Kühldauer von 20 Sekunden Teststücke hergestellt und hinsichtlich Biegefestigkeit, Biegemodul, Izod-Schlagfestigkeit, Wärmeverformungstemperatur, Schmelzindex und Entflammbarkeit bewertet. Nach dem Retentionstest der Harzzusammensetzung wurde der geformte Gegenstand hinsichtlich Schmelzindex, Verfärbung, Brennbarkeit und Fremdsubstanzen bewertet.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

Beispiel 6

Es wurde eine Harzzusammensetzung entsprechend den gleichen Verfahrensweisen wie in Beispiel 4 hergestellt, geformt und bewertet, mit der Ausnahme, dass 20,0 Gewichtsteile SAYTEX 8010 und 4,0 Gewichtsteile ATOX-S anstelle von 26,0 Gewichtsteilen SAYTEX 8010 und 6,7 Gewichtsteilen ATOX-S zugesetzt wurden.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

Aus obigen Ergebnissen wird verständlich, dass durch Zusatz spezifischer relativer Mengen SAYTEX 8010 als Flamm-

hemmer und ATOX-S als Hilfsflamhemmer Harzzusammensetzungen mit hervorragender flammhemmender Eigenschaft, mechanischen Eigenschaften und Wärmebeständigkeit bei der Heißformung erhalten werden können.

Beispiel 7

Es wurde eine Harzzusammensetzung entsprechend den gleichen Verfahrensweisen wie in Beispiel 4 hergestellt, geformt und bewertet, mit der Ausnahme, dass 1,0 Gewichtsteile einer Verbindung analog zu Hydrotalkit (ein Produkt von Kyowa Hakko Kagaku Co., Ltd.; DHT-4A) 0,1 Gewichtsteile IRGANOX 1010 (ein Produkt von Ciba Geigy Company) und 0,1 Gewichtsteile ADEKASTAB PEP-36 (ein Produkt von Asahi Denka Kogyo Co., Ltd.) als Antioxidantien und 0,5 Gewichtsteile ADEKASTAB NA-11 (ein Produkt von Asahi Denka Kogyo Co., Ltd.) als keimbildendes Mittel zusätzlich verwendet wurden.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

Aus obigen Ergebnissen wird verständlich, dass durch zusätzliche Verwendung von DHT-4A und Antioxidantien eine Harzzusammensetzung mit noch gesteigert vortrefflicher Wärmebeständigkeit während der Heißverformung erhalten werden kann.

Vergleichsbeispiel 6

Es wurde eine Harzzusammensetzung entsprechend den gleichen Verfahrensweisen wie in Beispiel 4 hergestellt, geformt und bewertet, mit der Ausnahme, dass 4,0 Gewichtsteile SAYTEX 8010 und 20 Gewichtsteile ATOX-S anstelle von 26,0 Gewichtsteilen und 6,7 Gewichtsteilen ATOX-S zugesetzt wurden.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

Vergleichsbeispiel 7

Es wurde eine Harzzusammensetzung entsprechend den gleichen Verfahrensweisen wie in Beispiel 4 hergestellt, geformt und bewertet, mit der Ausnahme, dass 53,2 Gewichtsteile SAYTEX

8010 und 4,0 Gewichtsteile ATOX-S anstelle von 26,0 Gewichtsteilen SAYTEX 8010 und 6,7 Gewichtsteilen ATOX-S zugesetzt wurden.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

Aus obigen Ergebnissen wird verständlich, dass die flammhemmende Eigenschaft und die mechanischen Eigenschaften der erhaltenen Zusammensetzungen schlechter waren, wenn sich die relativen Mengen SAYTEX 8010 als Flammhemmer und ATOX-S als Hilfsflammhemmer nicht im spezifischen Bereich bewegten.

Vergleichsbeispiel 8

Es wurde eine Harzzusammensetzung entsprechend den gleichen Verfahrensweisen wie in Beispiel 6 hergestellt, geformt und bewertet, mit der Ausnahme, dass 24,5 Gewichtsteile PYRO-CHEK 68PBC und 4,9 Gewichtsteile ATOX-S anstelle von 26,0 Gewichtsteilen SAYTEX 8010 und 6,7 Gewichtsteilen ATOX-S zugesetzt wurden.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

PYRO-CHECK 68PBC enthielt in einer Menge von 24,5 Gewichtsteilen dieselbe Menge Brom wie in 20,0 Gewichtsteilen SAYTEX 8010, welches als Flammhemmer in Beispiel 6 zugesetzt wurde (16,4 Gewichtsteile Brom bezogen auf 100 Gewichtsteile SPS), enthalten sind.

Vergleichsbeispiel 9

Es wurde eine Harzzusammensetzung entsprechend den gleichen Verfahrensweisen wie in Beispiel 4 hergestellt, geformt und bewertet, mit der Ausnahme, dass 26,5 Gewichtsteile PO-64P und 5,3 Gewichtsteile ATOX-S anstelle von 26,0 Gewichtsteilen SAYTEX 8010 und 6,7 Gewichtsteilen ATOX-S zugesetzt wurden.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

Aus obigen Ergebnissen wird verständlich, dass die erhaltenen Zusammensetzungen, wenn andere als die spezifischen

15.02.01

Verbindungen als Flammhemmer zugesetzt wurden, schlechtere mechanische Eigenschaften und Wärmebeständigkeit während der Heißverformung zeigten, gelegentlich war auch die flammhemmende Wirkung verschlechtert.

16.02.01

Tabelle 2

| Beispiel | 4 | 5 | 6 | 7 |
|--|-------|-------|-------|-------|
| Bestandteil B | | | | |
| SAYTEX 8010 (Gew.teile) | 26,0 | 26,0 | 20,0 | 26,0 |
| FIRE GUARD 7000 (Gew.teile) | | | | |
| PYRO-CHECK 68PBC (Gew.teile) | | | | |
| PO-64P (Gew.teile) | | | | |
| Bestandteil C | | | | |
| Antimontrioxid (Gew.teile) | 6,5 | 6,5 | 4,0 | 6,5 |
| Gewichtsverhältnis Bestandteile B/C | 4,0 | 4,0 | 5,0 | 4,0 |
| Bestandteil D | | | | |
| anorganischer Füllstoff (Gew.teile) | 54,3 | 54,3 | 54,3 | 54,3 |
| Verbindung analog zu Hydrotalkit (Gewichtsteile) | | | | 1,0 |
| mechanische Festigkeit | | | | |
| Biegefestigkeit (MPa) | 165 | 167 | 170 | 168 |
| Biegemodul (MPa) | 8970 | 8890 | 8700 | 8895 |
| Izod-Schlagfestigkeit (kJ/m ²) | 9,0 | 8,9 | 9,0 | 9,1 |
| Wärmeverformungstemperatur (°C); Last 0,45 MPa | 250 | 251 | 249 | 250 |
| Stabilitätsstabilität (MI) ^{*1} | | | | |
| Kühldauer 20 Sek(g/10 Min) | 15 | 14 | 15 | 13 |
| Kühldauer 300 Sek(g/10 Min) | 19 | 17 | 18 | 15 |
| MI (300 Sek)/MI (20 Sek) | 1,27 | 1,21 | 1,20 | 1,15 |
| Verfärbung des geformten Gegenstandes ^{*2} | ○ | ○ | ○ | ◎ |
| Brennbarkeit u. Fremdsubstanzen ^{*2} | keine | keine | keine | keine |
| Entflammbarkeit (UL-94) | V-0 | V-0 | V-2 | V-0 |

*1: Last 0,21 MPa; Prüftemperatur 290°C

*2: bei visueller Betrachtung bewertet

15.02.01

Tabelle 2 (Fortsetzung)

| Vergleichsbeispiel | 6 | 7 | 8 | 9 |
|--|-------|-------|-------|----------|
| Bestandteil B | | | | |
| SAYTEX 8010 (Gew.teile) | 4,0 | 53,2 | | |
| FIRE GUARD 7000 (Gew.teile) | | | | |
| PYRO-CHECK 68PBC (Gew.teile) | | | 24,5 | |
| PO-64P (Gew.teile) | | | | 26,5 |
| Bestandteil C | | | | |
| Antimontrioxid (Gew.teile) | 20,0 | 4,0 | 4,9 | 5,3 |
| Gewichtsverhältnis Bestandteile B/C | 0,2 | 13,3 | 5,0 | 5,0 |
| Bestandteil D | | | | |
| anorganischer Füllstoff (Gew.teile) | 54,3 | 54,3 | 54,3 | 54,3 |
| Verbindung analog zu Hydrotalkit (Gewichtsteile) | | | | |
| mechanische Festigkeit | | | | |
| Biegefestigkeit (MPa) | 155 | 121 | 142 | 145 |
| Biegemodul (MPa) | 9130 | 9010 | 8710 | 8630 |
| Izod-Schlagfestigkeit (kJ/m ²) | 7,5 | 7,2 | 6,5 | 6,7 |
| Wärmeverformungstemperatur (°C); Last 0,45 MPa | 253 | 249 | 237 | 233 |
| Dimensionsstabilität (MI) ^{*1} | | | | |
| Kühldauer 20 Sek(g/10 Min) | 11 | 9 | 10 | 12 |
| Kühldauer 300 Sek(g/10 Min) | 15 | 13 | 22 | 21 |
| MI (300 Sek)/MI (20 Sek) | 1,36 | 1,44 | 2,20 | 1,75 |
| Verfärbung des geformten Gegenstandes ^{*2} | ○ | ○ | Δ | Δ |
| Brennbarkeit u. Fremdsubstanzen ^{*2} | keine | keine | keine | gefunden |
| Entflammbarkeit (UL-94) | HB | V-0 | V-0 | V-0 |

*1: Last 0,21 MPa; Prüftemperatur 290°C

*2: bei visueller Betrachtung bewertet

Die in Tabelle 2 verwendeten Mengen sind in Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile der oben beschriebenen Mischung B oder C ausgewiesen.

Beispiel 8

Zu 100 Gewichtsteilen Mischung D, die 97 Gewichts-% des aus Herstellungsbeispiel 1 erhaltenen SPS, 3 Gewichts-% Polyphenylenether, modifiziert mit Maleinsäureanhydrid und erhalten aus Herstellungsbeispiel 2 enthielt, wurden 10 Gewichtsteile SAYTEX 8010 als Flammschutzmittel und 2 Gewichtsteile ATOX-S als Hilfsflammschutzmittel zugegeben. Die erhaltene Mischung wurde mittels eines Henschel-Mischers trocken vermengt und aus einem Doppelschneckenextruder (ein Produkt von Toshiba Kikai Co., Ltd.; TEM-35) bei einer eingestellten Zylindertemperatur von 290 °C extrudiert, wobei 30 Gewichts-% (54,3 Gewichtsteile bezogen auf 100 Gewichtsteile Mischung D) Glasfasern (ein Produkt von Asahi Fiber Co., Ltd.; 03JAFT712) seitlich zuge-speist wurden. Die erhaltene Mischung wurde pelletiert.

Von den erhaltenen Pellets wurden mittels einer Spritzgießmaschine (ein Produkt von Toshiba Kikai Co., Ltd.; IS55FPA) bei einer Zylindertemperatur von 300 °C, einer Spritzzeit von 10 Sekunden und einer Kühldauer von 20 Sekunden Teststücke hergestellt und hinsichtlich Biegefestigkeit, Biegemodul, Izod-Schlagfestigkeit, Wärmeverformungstemperatur, Schmelzindex und Entflammbarkeit bewertet. Nach dem Retentionstest der Harzzusammensetzung wurde der geformte Gegenstand hinsichtlich Schmelzindex, Verfärbung, Brennbarkeit und Fremdstoffen bewertet.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt.

Beispiel 9

Zu 100 Gewichtsteilen Mischung E, die 45 Gewichts-% des aus Herstellungsbeispiel 1 erhaltenen SPS, 5 Gewichts-% Polyphenylenether modifiziert mit Maleinsäureanhydrid erhalten aus Herstellungsbeispiel 2 und 50 Gewichts-% Nylon-66 (ein Produkt

15.02.01

von Ube Kosan Co., Ltd.; 2020B) enthielt, wurden 15 Gewichtsteile SAYTEX 8010 als Flammschutzmittel und 3,8 Gewichtsteile ATOX-S als Hilfsflammschutzmittel zugegeben. Die erhaltene Mischung wurde mittels eines Henschel Mixers trocken vermengt und aus einem Doppelschneckenextruder (ein Produkt von Toshiba Kikai Co., Ltd.; TEM-35) bei einer eingestellten Zylindertemperatur von 290 °C extrudiert, wobei 30 Gewichts-% (54,3 Gewichtsteile bezogen auf 100 Gewichtsteile Mischung E) Glasfasern (ein Produkt von Asahi Fiber Co., Ltd.; 03JAFT712) zugespeist wurden. Die erhaltene Mischung wurde pelletiert.

Von den erhaltenen Pellets wurden mittels einer Spritzgießmaschine (ein Produkt von Toshiba Kikai Co., Ltd.; IS55 FPA) bei einer Zylindertemperatur von 300 °C, einer Spritzzeit von 10 Sekunden und einer Kühldauer von 20 Sekunden Teststücke hergestellt und hinsichtlich Biegezugfestigkeit, Biegemodul, Izod-Schlagfestigkeit, Wärmeverformungstemperatur, Schmelzindex und Entflammbarkeit bewertet. Nach dem Retentionstest der Harzzusammensetzung wurde der geformte Gegenstand hinsichtlich Schmelzindex, Verfärbung, Brennbarkeit und Fremdstoffe bewertet.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt.

Beispiel 10

Zu 100 Gewichtsteilen Mischung B, die 87 Gewichts-% des aus Herstellungsbeispiel 1 erhaltenen SPS, 3 Gewichts-% Polyphenylenether modifiziert mit Maleinsäureanhydrid und erhalten aus Herstellungsbeispiel 2 und 10 Gewichts-% SEBS (ein Produkt der Shell Chemical Company; Crayton G-1651) enthielt, wurden 26 Gewichtsteile SAYTEX 8010 als Flammschutzmittel und 6,5 Gewichtsteile ATOX-S als Hilfsflammschutzmittel zugegeben. Die erhaltene Mischung wurde mittels eines Henschel Mixers trocken vermengt und aus einem Doppelschneckenextruder (ein Produkt von Toshiba Kikai Co., Ltd.; TEM-35) bei einer eingestellten Zylindertemperatur von 290 °C extrudiert, wobei 60 Gewichts-% (108,6 Gewichtsteile bezogen auf 100 Gewichtsteile Mischung B)

15.02.01

Siliciumdioxid (ein Produkt von Denki Kagaku Kogyo Co., Ltd.; FS784) seitlich zugespeist wurden. Die erhaltene Mischung wurde pelletiert.

Von den erhaltenen Pellets wurden mittels einer Spritzgießmaschine (ein Produkt von Toshiba Kikai Co., Ltd.; IS55 FPA) bei einer Zylindertemperatur von 300 °C, einer Spritzzeit von 10 Sekunden und einer Kühldauer von 20 Sekunden Teststücke hergestellt und hinsichtlich Biegefestigkeit, Biegemodul, Izod-Schlagfestigkeit, Wärmeverformungstemperatur, Schmelzindex und Entflammbarkeit bewertet. Nach dem Retentionstest der Harzzusammensetzung wurde der geformte Gegenstand hinsichtlich Schmelzindex, Verfärbung, Brennbarkeit und Fremdsubstanzen bewertet.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt.

15.02.01

Tabelle 3

| Beispiel | 8 | 9 | 10 |
|--|-------|-------|-------|
| Bestandteil B | | | |
| SAYTEX 8010 (Gew.teile) | 10 | 15 | 26 |
| FIRE GUARD 7000 (Gew.teile) | | | |
| PYRO-CHECK 68PBC (Gew.teile) | | | |
| PO-64P (Gew.teile) | | | |
| Bestandteil C | | | |
| Antimontrioxid (Gew.teile) | 2 | 3,8 | 6,5 |
| Gewichtsverhältnis Bestandteile B/C | 5,0 | 4,0 | 4,0 |
| Bestandteil D | | | |
| anorganischer Füllstoff (Gew.teile) | 54,3 | 54,3 | 108,6 |
| Verbindung analog zu Hydrotalkit (Gewichtsteile) | | | |
| mechanische Festigkeit | | | |
| Biegefestigkeit (MPa) | 151 | 204 | 43 |
| Biegemodul (MPa) | 9500 | 8970 | 4820 |
| Izod-Schlagfestigkeit (kJ/m ²) | 6,0 | 8,1 | 5,3 |
| Wärmeverformungstemperatur (°C); Last 0,45 Mpa | 265 | 239 | 235 |
| Retentionsstabilität (MI) ^{*1} | | | |
| Kühldauer 20 Sek(g/10 Min) | 25 | 40 | 9 |
| Kühldauer 300 Sek(g/10 Min) | 27 | 49 | 10 |
| MI (300 Sek)/MI (20 Sek) | 1,08 | 1,23 | 1,11 |
| Verfärbung des geformten Gegenstandes ^{*2} | ○ | ○ | ○ |
| Brennbarkeit u. Fremdschubstanzen ^{*2} | keine | keine | keine |
| Entflammbarkeit (UL-94) | V-0 | V-0 | V-0 |

*1: Last 0,21 MPa; Prüftemperatur 290°C

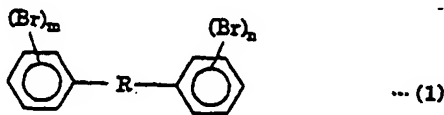
*2: bei visueller Betrachtung bewertet

15.02.01

Die in Tabelle 3 verwendeten Mengen sind als Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile der oben beschriebenen Mischungen B, D oder E ausgewiesen.

ANSPRÜCHE

1. Flammhemmende Polystyrol-Harzzusammensetzung, umfassend:
(A) 100 Gewichtsteile eines Harzes, welches besteht aus (a-1) bis zu 100 Gewichts-% eines Styrolpolymeren mit syndiotaktischer Konfiguration, (a-2) 0 bis 10 Gewichts-% eines anderen Polymeren als der Bestandteil (a-1) mit Kompatibilität oder Affinität zum Bestandteil (a-1) und mit einer polaren Gruppe, und (a-3) 0 bis 80 Gewichts-% eines anderen thermoplastischen Harzes und/oder kautschukartigen Elastomeren als die Bestandteile (a-1) und (a-2); (B) 2 bis 100 Gewichtsteile einer bromierten Diphenylverbindung, dargestellt durch die folgende allgemeine Formel (1):



worin m und n jeweils eine ganze Zahl von 3 bis 5 und R eine Alkylengruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen darstellen; und
(C) 0,5 bis 50 Gewichtsteile mindestens einer Verbindung, ausgewählt aus Antimonoxiden, Natriumantimonat, Eisenoxiden und Zinkoxid, wobei das Gewichtsverhältnis von Bestandteil (B) zum Bestandteil (C) im Bereich von 1 bis 10 liegt.

2. Flammhemmende Polystyrol-Harzzusammensetzung gemäß Anspruch 1, welche weiter umfasst (D) 1 bis 500 Gewichtsteile eines anorganischen Füllstoffes.

3. Flammhemmende Polystyrol-Harzzusammensetzung gemäß Anspruch 1, worin die bromierte Diphenylverbindung von Bestandteil (B) eine aus Di(pentabromphenyl)methan, Di(tetrabromphenyl)methan, Di(tribromphenyl)methan, 1,2-Di(pentabromphenyl)ethan, 1,2-Di(tetrabromphenyl)ethan und 1,2-Di(tribromphenyl)ethan ausgewählte Verbindung ist.

15.02.01

4. Flammhemmende Polystyrol-Harzzusammensetzung gemäß Anspruch 1, worin die aus Antimonoxiden, Natriumantimonat, Eisenoxiden und Zinkoxid ausgewählte Verbindung einen mittleren Teilchendurchmesser im Bereich von 0,01 bis 10 μm hat.

5. Formstück aus einem Polystyrolharz, hergestellt durch Verwendung der in Anspruch 1 beschriebenen flammhemmenden Harzzusammensetzung als Formmaterial.

6. Formstück aus einem Polystyrolharz, hergestellt durch Verwendung der in Anspruch 2 beschriebenen flammhemmenden Harzzusammensetzung als Formmaterial.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.